



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월15일
(11) 등록번호 10-2111551
(24) 등록일자 2020년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 23/373 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 23/3731 (2013.01)
H01L 21/02592 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0081038
(22) 출원일자 2018년07월12일
심사청구일자 2018년07월12일
(65) 공개번호 10-2019-0008128
(43) 공개일자 2019년01월23일
(30) 우선권주장
1020170089468 2017년07월14일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170066282 A*
JP2004218144 A*
JP2010192533 A*
KR1020110023263 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이내성
서울특별시 양천구 목동서로 100 목동신시가지아파트 310동 808호
곽정춘
서울특별시 광진구 동일로44길 17-6
김용세
경기도 평택시 평남로 281 통복삼성아파트 105동 903호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 6 항

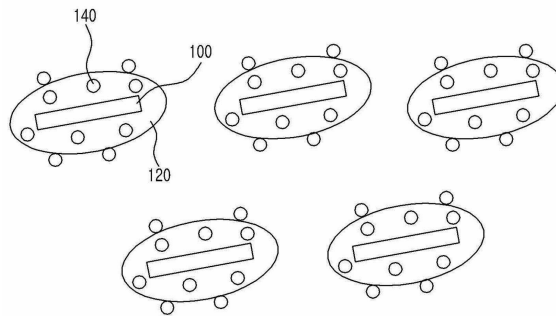
심사관 : 조성수

(54) 발명의 명칭 방열 소재 및 그 제조방법

(57) 요약

방열 소재 및 그 제조방법이 개시된다. 방열 소재는 탄소체 표면에 비정질의 특성을 가진 비정질 탄소층으로 코팅된다. 비정질 탄소층으로 인해 방열 소재는 높은 전기저항 특성을 나타낸다. 다만, 비정질 탄소층에 의한 열전도도의 감소는 미미한 수준이다. 따라서, 높은 열전도도 및 전기 절연성을 가진 방열 소재를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 23/3738 (2013.01)

H01L 2924/01006 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711054517

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 질소 도핑된 그래핀-세라믹 나노입자 하이브리드 소재를 이용한 고풍열 전기절연 고분자 복합소재 연구

기여율 8/10

주관기관 세종대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415146196

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 나노융합산업핵심기술개발

연구과제명 계면 초평활화를 위한 154kV 초고압 전력케이블용 나노카본 소재기술 개발

기여율 2/10

주관기관 (주)제이오

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.05.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

10um 내지 50um의 장축의 직경을 가진 분쇄 팽창 흑연으로부터 분리된 흑연 나노플레이트;
 상기 흑연 나노플레이트를 코팅하는 비정질 탄소층; 및
 상기 비정질 탄소층의 내부 또는 표면 상에 분포된 세라믹 입자들을 포함하고,
 상기 비정질 탄소층은 poly(melamine-co-formaldehyde)methylated(PMF)의 불완전 탄화에 의해 생성된 것을 특징으로 하는 방열 소재.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 비정질 탄소층은 질소 원자를 포함하고, 파이 결합보다 시그마 결합이 다수를 차지하는 것을 특징으로 하는 방열 소재.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 세라믹 입자는 AlN, BN 또는 SiO₂를 포함하는 것을 특징으로 하는 방열 소재.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 세라믹 입자는 상기 방열 소재를 기준으로 5 wt% 내지 15 wt%의 중량비를 가지는 것을 특징으로 하는 방열 소재.

청구항 8

10um 내지 50um의 장축의 직경을 가진 분쇄 팽창 흑연, poly(melamine-co-formaldehyde)methylated(PMF) 및 세라믹 입자를 혼합하여 혼합체를 형성하는 단계; 및
 상기 혼합체를 산소가 배제된 질소 분위기에서 350℃~500℃의 범위로 불완전 탄화 공정을 진행하여 상기 분쇄 팽창 흑연으로부터 분리된 흑연 나노플레이트의 표면을 코팅하는 비정질 탄소층을 형성하고, 상기 세라믹 입자를 상기 비정질 탄소층의 내부 및 비정질 탄소층의 표면에 분포시키는 단계를 포함하는 방열 소재의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 불완전 탄화 공정은 탄화 개시 온도 이상 내지 완전 탄화 온도 미만에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방열 소재의 제조방법.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방열 소재 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 전기 절연성과 열 전도성을 가지는 방열 소재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 소자들이 소형화되고, 고집적화 됨에 따라 작동 중 발생하는 열에 의해 소자의 특성이나 신뢰성의 저하가 발생된다. 이는 전자 소자들에서 발생하는 열을 외부로 원활하게 방출하거나, 전자 소자가 열의 발생을 최소화하도록 동작 전압과 소모 전력을 설계하는 것으로 해결될 수 있다.

[0003] 특히, 전자 소자의 동작 전압을 낮추고, 동작이 일시적으로 중단되는 휴지기를 설정하는 등의 방법을 통해 소모 전력을 절감하는 노력이 진행되어 왔다. 다만, 전자 소자의 동작 전압을 낮추는 것도 CMOS 기반의 반도체 등에서는 일정한 한계가 있다. 트랜지스터 기반의 전자 소자의 경우, 선폭의 축소, 게이트 산화막의 두께 감소 및 활성영역의 스케일 다운을 통해 낮은 문턱전압을 구현하고 있으나, 이에 대한 부작용으로 단채널 효과 등의 오동작이 문제된다. 따라서, 전자 소자에서 발생하는 열 문제를 해결하기 위해 동작 전압 또는 소모 전력을 저감하는 것은 일정한 한계가 있다.

[0004] 또한, 전자 소자에서 발생하는 열을 외부로 원활하게 방출하기 위해 히트 싱크가 이용될 수 있다. 방열을 위해 히트 싱크로 이용되는 소재의 대부분은 금속물이다. 알루미늄 또는 구리 등은 성형이 곤란하고, 높은 가격으로 인해 방열 소재로 광범위하게 적용되는 데는 한계가 있다. 이에 대한 대안으로 탄소 소재의 이용이 거론된다. 탄소 소재는 높은 열 전도도, 낮은 밀도, 낮은 가격 및 높은 가공성으로 인해 열 전도성 충전제로 이용된다. 다만, 탄소 소재는 높은 열 전도성 이외에 전기 전도도를 가지므로 전자 소자에 적용될 경우, 누설 전류 또는 단락 전류를 유발하여 전자 소자의 전기적 손상 또는 파손이 유발된다.

[0005] 이를 해결하기 위해 높은 열 전도도 및 낮은 전기 전도도를 가지는 탄소 소재에 대한 연구가 진행되어 왔다.

[0006] 미국등록특허 제7886813호는 고분자 내에 금속 재질의 열전도 입자 및 CNT가 혼합된 구조를 개시한다. 탄소 소재인 CNT는 금속 입자에 부착된 형태로 제공되고, CNT-금속 입자의 결합체는 고분자 매트릭스 내에 산포하는 구조가 개시된다. 다만, 상기 특허에서는 CNT를 금속 입자에 부착하는 방법에 대한 개시는 나타나지 않는다.

[0007] 한국등록특허 제0841939호는 CNT와 경화성 수지를 혼합/경화/분쇄하여 입자상을 형성하고, 분말 상태의 입자상을 다시 고분자 수지 및 전도성 분말에 혼합하여 방열 시트를 제조하는 기술을 개시한다. 상기 특허에서 CNT 또는 탄소섬유는 고분자 수지로 외곽이 코팅되는 구조가 형성된다. 따라서, 전기적 절연성의 확보 및 필름상의 형성에는 유리하나 열 전도성은 낮은 단점이 있다.

[0008] 한국등록특허 제1692135호는 알루미늄 수산화물로 표면처리된 CNT와 필러를 사용하는 복합소재를 개시한다. 이를 통해 낮은 전기 전도도와 높은 열 전도도를 확보하고자 한다. 상기 특허에서는 CNT에 대한 표면처리가 선행되며, 방열 시트의 제작을 위한 매트릭스로 고분자 수지가 이용된다. 파우더는 표면처리된 CNT와 필러인 세라믹 입자가 이용된다. 다만, 알루미늄 수산화물에 대한 화학적 안정성 및 분산성이 문제될 수 있다.

[0009] 상술한 바와 같이 탄소 소재를 이용한 방열 소재들은 분산성, 복잡한 제조공정, 낮은 열 전도성 등의 다양한 문

제를 가진다. 따라서, 단순한 제조공정과 낮은 공정 단가에도 불구하고 고품질의 방열 소재 및 이를 제조하는 방법의 개발은 여전히 요청된다 할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 이루고자 하는 제1 기술적 과제는 높은 열 전도도와 낮은 전기 전도도를 가지는 방열 소재를 제공하는데 있다.

[0011] 또한, 본 발명이 이루고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 제1 기술적 과제를 달성하기 위한 방열 소재의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 제1 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 탄소체; 상기 탄소체의 표면을 코팅하는 비정질 탄소층; 및 상기 비정질 탄소층의 내부 또는 표면 상에 분포된 세라믹 입자들을 포함하는 방열 소재를 제공한다.

[0013] 상술한 제2 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 탄소체, 기능성 고분자 및 세라믹 입자를 혼합하여 혼합체를 형성하는 단계; 및 상기 혼합체를 열처리하여 상기 기능성 고분자를 불완전 탄화시켜서 상기 탄소체의 표면을 코팅하는 비정질 탄소층을 형성하고, 상기 세라믹 입자를 상기 비정질 탄소층의 내부 및 비정질 탄소층의 표면에 분포시키는 단계를 포함하는 방열 소재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 상술한 본 발명에 따르면, 질소 원자가 포함된 기능성 고분자는 불완전 탄화되어 비정질 탄소층으로 형성된다. 비정질 탄소층은 탄소체의 외곽을 코팅한다. 이를 통해 탄소체의 높은 열 전도도 및 전기 전도도를 낮출 수 있다. 또한, 탄소체의 층상 구조 내부 또는 탄소체의 표면, 및 비정질 탄소층의 내부 및 표면 상에는 세라믹 입자들이 분포된다. 세라믹 입자들을 통해 열 전도도를 확보할 수 있다. 이를 통해 제작된 방열 소재는 높은 열 전도도 및 전기 절연성을 나타낸다. 또한, 방열 복합재로 제작될 경우, 높은 가공성을 가지며, 뛰어난 방열 성능을 나타낼 수 있다.

[0015] 또한, 혼합 및 질소 분위기에서의 탄화 공정은 제조 공정이 매우 간단하여 방열 소재의 제작 단가를 절감할 수 있다.

[0016] 또한, 탄소체 상에 코팅된 비정질 탄소층의 벌크 또는 표면 상에는 세라믹 입자가 제공된다. 세라믹 입자는 산화물 또는 질화물의 조성을 가진다. 도전성을 가지는 탄소체에 비해 세라믹 입자는 비교적 높은 분산도를 가진다. 따라서, 방열 소재를 필러로 이용하여 방열 필름 또는 방열 시트 등을 제작할 경우, 높은 가공성을 확보할 수 있다. 방열 시트의 제작 과정에서 방열 소재는 용매 내에 고르게 분산될 필요가 있으며, 방열 소재들과의 응집현상은 회피되어야 한다. 본 발명에서는 세라믹 입자가 비정질 탄소층 상에 도입되므로 방열 소재들 사이의 응집현상은 최소화된다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 방열 소재의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 방열 소재의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- 도 3은 제조예 1에서 사용되는 분쇄 팽창 흑연을 도시한 이미지이다.
- 도 4 내지 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 라만 스펙트럼을 도시한 이미지들이다.
- 도 7은 제조예 5에 따라 실리카 입자의 함량의 변경에 따른 방열 복합재의 열 전도도 및 체적 저항률을 도시한 그래프이다.
- 도 8은 제조예 6에 따른 방열 복합재의 열 전도도를 도시한 그래프이다.
- 도 9는 제조예 6에 따른 방열 복합재의 체적 저항을 도시한 그래프이다.
- 도 10은 제조예 7에 따라 다양한 세라믹 입자들을 도입한 경우의 방열 복합재의 열 전도도와 체적 저항률을 도

시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0019] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0020] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0022] 실시예
- [0023] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 방열 소재의 모식도이다.
- [0024] 도 1을 참조하면, 본 실시예의 방열 소재는 탄소체(100), 비정질 탄소층(120) 및 세라믹 입자(140)를 가진다.
- [0025] 탄소체(100)는 흑연(graphite), 팽창가능흑연(expandable graphite), 팽창흑연(expanded graphite), 그래핀(graphene), 카본파이버(carbon fiber), 카본나노파이버(carbon nanofiber) 및 카본나노튜브(carbon nanotubes)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 소재로서, 나노미터에서 수백 마이크로미터 크기를 지닌다. 특히, 상기 탄소체는 흑연(Graphite), 팽창가능흑연(Expandable Graphite) 및 팽창흑연(Expanded Graphite) 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합일 수 있다. 또한, 상기 탄소체(100)는 분쇄에 의해 각각의 분리된 형태로 제공됨이 바람직하다.
- [0026] 비정질 탄소층(120)은 탄소체(100) 표면에 코팅된 형태로 제공된다. 상기 비정질 탄소층(120)은 화학적 구조가 무질서한 상태이며, 기능성 고분자의 불완전 연소에 의해 생성된다. 즉, 완전한 탄화가 발생되지 않고, 불완전 탄화에 의해 무질서한 상태의 탄소층으로 제공된다. 상기 비정질 탄소층(120)은 탄소 원자와 질소 원자를 포함한다.
- [0027] 상기 기능성 고분자는 poly(melamine-co-formaldehyde)methylated(PMF), polyoxazoline, polypyrrolidione, polyethyleneimine, polyvinylpyridine, chitin, polyamide, polyurethane, polyacrylonitrile, polyaniline 및 polycarbazole으로 고분자 사슬에 질소(N)를 포함하는 기능성 고분자로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 기능성 고분자이다. 특히, 상기 기능성 고분자는 poly(melamine-co-formaldehyde)methylated(PMF) 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 세라믹 입자(140)는 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO_2), 산화철(FeO), 산화마그네슘(MgO), 산화규소(SiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화베릴륨(BeO), 몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 스테아타이트($MgO \cdot SiO_2$), 베마이트($Al_2O_3 \cdot H_2O$), 탄산칼슘($CaCO_3$), 탄산마그네슘($MgCO_3$), 질화붕소(BN), 질화알루미늄(AlN), 질화타이타늄(TiN), 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC), 탄화타이타늄(TiC), 탄화텅스텐(WC), 황화몰리브덴(MoS_2), 황화텅스텐(WS_2) 및 황화아연(ZnS) 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 세라믹으로서, 나노미터에서 수백 나노미터의 크기를 지닌다. 상기 세라믹 입자(140)는, 특히 산화규소 등 1종 이상이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 다만, 상기 세라믹 입자(140)는 높은 열 전도도를 가지는 물질로 선택됨이 바람직하다.
- [0030] 상기 방열 소재에서 탄소체(100)는 높은 열 전도도 및 전기 전도도를 가진다. 또한, 탄소체(100) 표면에 코팅된 비정질 탄소층(120)은 이웃하는 탄소체들(100)끼리 전기적으로 단락되는 현상을 차단한다. 따라서, 비정질 탄소층(120)은 이웃하는 탄소체들(100) 사이의 전기 전도도를 저감시키고, 열 전도도를 저감시킨다.
- [0031] 세라믹 입자들(140)은 비정질 탄소층(120) 내부에서 분산된 형태로 분포되거나, 비정질 탄소층(120) 표면에 분포될 수 있다. 만일, 탄소체(100)가 팽창 흑연 또는 팽창가능흑연과 같이 다층 구조에 층 사이에 일정한 공극이

형성되는 경우, 상기 세라믹 입자(140)는 층들 사이의 공극에 장입될 수도 있다. 세라믹 입자(140)는 도전체에 비해 비교적 낮은 열 전도도를 가지고, 낮은 전기 전도도를 가지는 부도체의 특성을 가진다. 따라서, 대부분이 판상 형태를 가지는 탄소체들의 외곽을 형성하는 세라믹 입자(140)에 의해 방열 소재는 매우 낮은 전기 전도도를 가질 수 있다.

[0032] 또한, 상기 비정질 탄소층(120)은 파이 결합보다는 시그마 결합이 다수를 차지한다. 본래 시그마 결합을 갖는 기능성 고분자를 탄화하는 공정에서 완전한 탄화가 진행되는 경우, 고분자 구조는 분해되고 재배열하게 된다. 탄화 과정에서 고분자 구조가 분해되면서 CO, CO₂ 또는 N₂ 기체들이 탈락되고, 탄소 원자들은 상호 결합되고 재배열되면서, 광범위하게 파이 결합을 형성한다. 시그마 결합에 비해 파이 결합이 다수를 차지하면 탄화된 구조는 높은 전도도를 가진다. 그러나, 불완전한 탄화 공정이 진행되는 경우, 고분자 구조가 완전히 분해되지 않고, 고분자 구조 배열이 불완전하여 파이 결합이 형성되지 못하기 때문에 낮은 전기 전도도를 가진다.

[0033] 따라서, 탄소체(100)는 높은 열 전도도 및 전기 전도도를 가지며, 탄소체(100)의 외곽을 코팅하는 비정질 탄소층(120)은 낮은 열 전도도와 전기 전도도를 가진다. 비정질 탄소층(120)에 의해 방열 소재는 개별적으로 분리되고, 방열 소재 사이의 전기적 단락 현상은 차단된다. 비정질 탄소층(120)만이 탄소체(100)의 외곽에 도입되더라도 방열 소재로 사용될 수 있으나 열 전도도를 더 높이고 전기 전도도를 더 낮추기 위하여 높은 열 전도도를 가진 세라믹 입자(140)는 비정질 탄소층(120) 내에 분산되거나, 비정질 탄소층(120)의 표면에 분포한다. 세라믹 입자(140)는 비교적 높은 열전도도와 전기적 절연 특성을 가짐으로 비정질 탄소층과 세라믹 입자가 코팅된 방열 소재는 높은 열 전도도와 낮은 전기 전도도를 가질 수 있다.

[0034] 또한, 기능성 고분자는 사슬 내에 질소 원자를 가질 필요가 있다. 질소 원자는 탄화 공정을 통해 비정질 탄소층(120)으로 구성되고, 형성된 방열 소재의 분산성을 향상시킨다. 즉, 방열 소재의 표면에는 비정질 탄소층(120)이 나타나며, 비정질 탄소층(120)의 질소 원자는 분말 형태의 방열 소재들이 응집되는 현상을 방지한다. 또한, 불완전 탄화된 비정질 탄소층에 질소 원자가 포함될 경우, 탄소체(100)의 표면에 비정질 탄소층(120)은 견고하게 코팅될 수 있다.

[0035] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 방열 소재의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0036] 도 2를 참조하면, 탄소체, 기능성 고분자 및 세라믹 입자가 혼합된다(S100).

[0037] 만일, 탄소체의 사이즈가 수십 um 이상으로 큰 경우, 혼합의 효율성을 위해 분쇄 공정이 추가될 수 있다. 또한, 혼합 시에 용매 등이 선택되어 용액 상에 분산된 형태로 탄소체, 기능성 고분자 및 세라믹 입자들이 분포될 수 있다.

[0038] 상기 탄소체는 흑연(graphite), 팽창가능흑연(expandable graphite), 팽창흑연(expanded graphite), 그래핀(graphene), 카본파이버(carbon fiber), 카본나노파이버(carbon nanofiber) 및 카본나노튜브(carbon nanotubes)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

[0039] 또한, 상기 기능성 고분자는 질소 원자가 포함된 것으로, poly(melamine-co-formaldehyde)methylated(PMF), polyoxazoline, polypyrrolidione, polyethyleneimine, polyvinylpyridine, chitin, polyamide, polyurethane, polyacrylonitrile, polyaniline 및 polycarbazole으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나이며, 고분자 사슬에 질소(N) 원자를 포함한다.

[0040] 또한, 상기 세라믹 입자는 산화알루미늄(Al₂O₃), 산화아연(ZnO), 산화티타늄(TiO₂), 산화철(FeO), 산화마그네슘(MgO), 산화규소(SiO₂), 산화지르코늄(ZrO₂), 산화베릴륨(BeO), 물라이트(3Al₂O₃ · 2SiO₂), 스테아타이트(MgO · SiO₂), 베마이트(Al₂O₃ · H₂O), 탄산칼슘(CaCO₃), 탄산마그네슘(MgCO₃), 질화붕소(BN), 질화알루미늄(AlN), 질화타이타늄(TiN), 질화규소(Si₃N₄), 탄화규소(SiC), 탄화타이타늄(TiC), 탄화텅스텐(WC), 황화몰리브덴(MoS₂), 황화텅스텐(Ws₂) 및 황화아연(ZnS) 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

[0041] 이어서, 혼합체에 대한 탄화 공정이 실시된다(S200).

[0042] 탄화 공정은 제1 온도 이상 제2 온도 미만으로 진행됨이 바람직하다. 제1 온도와 제2 온도는 사용되는 기능성 고분자의 종류에 따라 달리 설정될 수 있다.

[0043] 제1 온도는 기능성 고분자가 열 에너지에 의해 분자 구조가 분해되고 재배열을 개시하는 온도를 지칭한다. 이는 탄화점으로 통칭된다. 탄화점 이상에서 기능성 고분자는 재배열되고, 탄화가 진행된다.

- [0044] 제2 온도는 제1 온도보다 높은 값을 가지고, 완전 탄화상태가 진행되기 시작하는 온도이다. 완전 탄화는 연소된 탄화물들이 결정성 입자로 형성되는 것을 지칭한다. 또한, 상기 제2 온도 이상에서의 탄화에 의해 결정성 입자들이 형성되고, 형성된 탄화물들은 파이 결합을 가지므로 높은 전기전도도를 가진다.
- [0045] 따라서, 제1 온도 이상 및 제2 온도 미만으로 탄화 공정을 진행하는 경우, 기능성 고분자는 완전히 탄화되지 않고, 불완전 탄화되며, 비정질 탄소층으로 형성된다. 비정질 탄소층에는 파이 결합보다 시그마 결합이 주도적으로 발생되고, 낮은 전기 전도도를 가진다.
- [0046] 또한, 상기 탄화 공정은 산소가 배제된 질소 분위기에서 진행됨이 바람직하다. 질소 분위기에서의 열 에너지의 인가를 통해 탄소체 표면에는 질소와 탄소 원자가 포함된 비정질 탄소층이 형성된다.
- [0047] 상술한 과정을 통해 방열 소재가 제작된다
- [0049] <제조예 1> : 흑연 나노플레이트 상에 비정질 탄소층의 코팅 1
- [0050] 장축의 평균직경이 300um인 팽창흑연에 대한 볼 밀링이 수행된다. 볼 밀링을 위해 직경 1mm의 지르코니아 볼이 이용되며, 용매로는 이소프로필알콜이 이용된다. 이를 통해 습식 분쇄가 실시된다. 습식 분쇄는 90분, 2500rpm으로 진행되며, 분쇄 팽창 흑연이 얻어진다.
- [0051] 도 3은 제조예 1에서 사용되는 분쇄 팽창 흑연을 도시한 이미지이다.
- [0052] 도 3을 참조하면, 분쇄 팽창 흑연은 장축의 평균 직경이 약 30um이다. 특히, 분쇄 팽창 흑연의 장축의 직경은 10um 내지 50um임이 바람직하다. 분쇄 팽창 흑연의 직경이 10um 미만이면, 분쇄 팽창 흑연들끼리의 응집이 심화되는 문제가 발생되며, 분쇄 팽창 흑연의 직경이 50um를 상회하면, 분쇄 팽창 흑연의 말단부 등에서 비정질 탄소층이 충분히 코팅되지 못하는 문제가 발생된다. 공업적으로 분쇄 팽창 흑연의 장축의 직경은 상호간에 매우 균일한 것이 바람직하나, 제조 공정 상 분쇄 팽창 흑연의 장축의 직경은 10um 내지 50um 로 한정한다면 본 발명의 목적을 달성할 수 있다.
- [0053] 계속해서, 80 mL의 아세톤에 기능성 고분자 PMF 2.4g을 투입하여 10분 동안 교반하여 용해시켜서 PMF 용액을 형성한다. 제조된 PMF 용액에 탄소체인 분쇄 팽창 흑연 0.5g을 투입하고 500W 파워로 1시간 동안 초음파를 조사하여 입자를 분산시키고 분쇄 팽창 흑연을 흑연 나노플레이트로 분리하였다.
- [0054] 이어서, 용매인 아세톤을 제거하기 위해 혼탁액을 300 rpm으로 교반시키면서 60 °C 온도에서 아세톤을 진공 증발시킨다. 또한, 잔류하는 아세톤을 제거하기 위하여, 온도를 120 °C로 증가시키고, 1시간 동안 진공 하에서 제거하였다.
- [0055] 최종적으로 PMF와 흑연 나노플레이트가 혼합된 시료를 로(furnace)에 넣고, 400 °C의 온도와 질소분위기에서 2시간 동안 열처리(heat treatment, HT)하여 탄소체인 흑연 나노플레이트 표면에 탄화된 고분자인 비정질 탄소층이 코팅된 구조물을 합성하였다.
- [0057] <제조예 2> : 흑연 나노플레이트 상에 비정질 탄소층의 코팅 2
- [0058] 제조예 1과 동일 조건으로 공정을 진행하되, 로 내의 질소 분위기에서의 열처리 온도를 600°C로 설정하여 진행하였다.
- [0060] <제조예 3> : 흑연 나노플레이트 상에 비정질 탄소층의 코팅 3
- [0061] 제조예 1과 동일 조건으로 공정을 진행하되, 로 내의 질소 분위기에서의 열처리 온도를 800°C로 설정하여 진행하였다.
- [0063] 도 4 내지 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 라만 스펙트럼을 도시한 이미지들이다.
- [0064] 도 4를 참조하면, 상기 제조예 1에서 설명된 흑연 나노플레이트의 라만 스펙트럼이 도시된다. 즉, 상기 제조예 1에서 기능성 고분자인 PMF가 투입되지 않고, 80 mL의 아세톤에 팽창 흑연 0.5g을 투입하고, 500 W 파워로 1시간 동안 초음파를 조사하여 형성된 흑연 나노플레이트가 개시된다.
- [0065] 라만 스펙트럼에서 1580 cm^{-1} 부근에 G로 표기된 피크는 흑연 관련 물질에서 나타나는 고유의 피크이며, 1350 cm^{-1} 부근에서 D로 표기된 피크는 1350 cm^{-1} 파장의 에너지를 가지는 포논에 의한 비탄성 산란과 결함(defect)의 유무에 의해 나타나는 피크이다. 즉, 흑연 나노플레이트에서 vacancy, interstitial 또는 substitutional

defect이 증가할수록 피크의 강도는 증가한다.

- [0066] 따라서, G/D의 값이 높을수록 소재가 높은 결정성을 가지는 것을 의미하며, G/D의 값이 상대적으로 낮을수록 낮은 결정성으로 인한 비정질 상태에 근접함을 의미한다.
- [0067] 도 4에서 G/D가 8.2로 높은 값을 나타낸다. 이는 흑연 표면의 탄소 구조가 일정한 결정성을 나타냄을 의미한다.
- [0068] 도 5를 참조하면, 상기 제조예 1에서 제조된 방열 소재의 라만 스펙트럼이 개시된다.
- [0069] G/D의 값은 1.2로 도 4에 비해 매우 낮은 값을 가진다. 이는 탄소체 표면 상에 형성된 비정질 탄소층에 기인한다. 즉, 탄화 공정에서 생성된 비정질 탄소층에 의한 낮은 결정성은 낮은 G/D 값으로 나타난다. 이를 통해 불완전 탄화 과정을 통해 높은 전기적 절연성을 가지는 비정질 탄소층의 형성을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 6을 참조하면, 상기 제조예 3에서 제조된 방열 소재의 라만 스펙트럼이 개시된다.
- [0071] G/D 값은 2.3으로 나타난다. 이는 탄소체의 표면에 비정질 탄소층이 충분히 형성되지 못하고, 완전 탄화에 의해 탄소체 표면에 결정성의 탄소층이 일부 형성된 것으로 해석된다. 즉, 완전 연소 또는 탄소 결정이 생성되는 800 °C에서 탄소체 표면은 완전 연소로 인해 결정성 탄소층이 형성되는 것을 알 수 있다.
- [0073] <제조예 4> : 비정질 탄소층이 코팅된 흑연 나노플레이트를 이용한 방열 복합재의 제조
- [0074] 본 제조예 4에서는 제조예 1 내지 제조예 3에 의해 제조된 방열 소재들을 이용하여 방열 복합재들을 형성한다.
- [0075] 80 mL의 아세톤 용매에 에폭시 수지(비스페놀 F형, Momentive, Epon-862) 2.56g을 녹인 후, 제조예 1 내지 제조예 3에서 형성된 비정질 탄소가 코팅된 탄소체를 충전재(filler)로 하여 0.25g를 섞어 혼합 용액을 형성하였다. 즉, 방열 복합재의 제작을 위해 방열 소재들은 충전재로 이용된다.
- [0076] 형성된 혼합 용액은 500 W 파워의 초음파 분산을 통해 1시간 동안 분산 및 혼합 과정을 거친 후, 경화제(산무수물계열, Hitachi chemicals, HN-2200) 2.176g과 촉진제(아민계열, Sigma Aldrich, N,N-dimethylbenzylamine) 0.0128g을 첨가하고, 진공펌프를 통해 용매인 아세톤을 제거하였다.
- [0077] 용매가 제거되고 남은 슬러리는 80 °C의 진공오븐에서 1시간 동안 1차 경화를 진행하면서 기포를 제거하고, 1차 경화 후 슬러리를 금형에 채우고 오븐을 이용해 120 °C에서 2시간 동안 2차 가열 경화하여 고분자 복합체를 제조한다. 이를 통해 두께 1 mm, 지름이 12.7 mm인 디스크 형태의 방열 복합재를 제작한다.
- [0078] 또한, 비교를 위해 비정질 탄소체가 코팅되지 않은 분쇄 팽창 흑연만을 충전재로 이용한 동일 사이즈의 방열 복합재를 형성한다.
- [0079] 본 제조예에서 제조예 1 내지 제조예 3의 비정질 탄소층이 코팅된 흑연 나노플레이트의 충전재는 제조된 방열 복합재 대비 5 wt%의 중량비를 가지도록 설정된다. 또한, 비교를 위한 분쇄 팽창 흑연으로 이루어진 충전재도 동일하게 방열 복합재 대비 5 wt%를 가지도록 하였다.
- [0080] 제조된 방열 복합재들에 대해 열 전도도 및 체적 저항률이 측정된다. 또한, 비교를 위해 분쇄 팽창 흑연만을 충전재로 이용한 방열 복합재에 대한 열 전도도 및 체적 저항률이 측정된다.

표 1

[0081] 샘플	탄화된 PMF(wt%)	분쇄 팽창 흑연(wt%)	열전도도 (W/m·K)	체적저항률 (Ω·cm)
제조예 1	63.4	36.6	0.32	10 ¹²
제조예 2	46.5	53.5	0.36	10 ⁸
제조예 3	29.6	70.4	0.40	10 ⁶
분쇄팽창흑연	0	100	0.62	10 ²

- [0082] 상기 표 1에서 탄화된 PMF와 분쇄 팽창 흑연은 본 실시예의 충전재를 구성하며, 충전재를 기준으로 wt%를 환산한 값들이 나타난다. 제조예 1에서 제공되는 충전재에서 가장 높은 탄화된 PMF의 양이 나타나며, 체적 저항률도 가장 높은 값을 보인다. 체적 저항률과 열 전도도는 반비례하는 특징이 있으므로 제조예 1의 방열 소재를 이용한 방열 복합재의 열 전도도가 가장 낮은 값을 보인다. 반면, 분쇄 팽창 흑연 만이 충전재로 사용되면 가장 높

은 열 전도도를 보이거나 체적 저항률은 가장 낮은 값을 보인다.

[0083] 방열 복합재로 사용되기 위해 체적 저항률은 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상일 필요가 있다. 또한, 400°C에서 열처리가 수행된 제조예 1의 샘플이 가장 높은 체적저항률을 보임을 알 수 있다. 이는 비정질 탄소층이 탄소체 표면에 매우 잘 코팅된 것을 나타낸다. PMF의 경우, 약 350°C에서 탄화가 개시되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 불완전 탄화를 통해 비정질 탄소층을 형성하고, $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 체적 저항률을 확보하기 위해서는 탄화 개시 온도로부터 150°C의 범위에서 탄화 온도를 설정할 필요가 있음을 알 수 있다. 즉, PMF를 기능성 고분자로 사용하는 경우, 비정질 탄소층을 형성하기 위한 온도는 350°C 내지 500°C의 온도에서 탄화를 실시함이 바람직하다. 만일 상기 온도 범위를 상회하면, 비정질 탄소층의 코팅량이 감소하여 필요한 체적저항을 확보하지 못하고, 부도체의 특성을 얻기 어려워진다.

[0085] <제조예 5> 세라믹 입자의 함량의 최적화

[0086] 제조예 1에 따르되, 방열 소재의 제조과정에서 세라믹 입자로 실리카가 투입된다.

[0087] 도 7은 제조예 5에 따라 실리카 입자의 함량의 변경에 따른 방열 복합재의 열 전도도 및 체적 저항률을 도시한 그래프이다.

[0088] 도 7를 참조하면, 제조예 1에서 실리카 입자를 세라믹 입자로 투입하여 방열 소재를 제조한다. 제조된 방열 소재는 상기 제조예 4에 따라 방열 복합재로 제작된다. 실리카 입자가 함유된 방열 소재는 제조예 4에서 충전재로 이용된다. 충전재는 방열 복합재를 기준으로 5 wt%의 중량비를 가지도록 고정된다.

[0089] 도 7의 x축은 충전재 대비 실리카 입자의 중량비 wt%를 나타낸다. 또한, y축은 각각 열 전도도 및 체적 저항률을 개시한다. 실리카 입자를 세라믹 입자로 채용하는 경우, 열 전도도의 변화는 크지 않다. 다만, 체적 저항률은 높은 변화량을 나타낸다. 충전재를 기준으로 실리카 입자의 중량비가 5 wt% 내지 15 wt%일 경우, 방열 복합재는 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 체적 저항률을 가진다. 따라서, 충전재를 기준으로 세라믹 입자는 5 wt% 내지 15 wt%의 중량비를 가짐이 바람직하다.

[0090] 충전재 내에서 세라믹 입자의 중량비를 변경하더라도 열 전도도의 변화가 낮은 것은 충전재가 방열 복합재 내에서 5 wt%로 고정된 것에 기인한다. 즉, 방열 복합재 대비 충전재의 중량비가 고정되는 경우, 충전재 내에 세라믹 입자의 중량비를 변경시키더라도 열 전도도는 의미있는 변화가 나타나지 않는다. 따라서, 방열 복합재의 체적 저항률은 충전재인 방열 소재의 세라믹 입자의 중량비에 크게 의존하고, 방열 복합재의 열 전도도는 방열 소재 내의 세라믹 입자의 중량비에 의존하지 않음을 알 수 있다.

[0092] <제조예 6> : 방열 소재의 함량이 변경되는 방열 복합재의 제작

[0093] 상기 제조예 5에서 방열 소재를 기준으로 실리카 입자의 중량비를 9 wt%로 고정하고, 방열 소재인 충전재의 함량을 변경하며 방열 복합재를 제작한다. 방열 복합재의 제작은 개시된 제조예 4를 따르되, 충전재의 함량비만을 변경한다.

[0094] 도 8은 제조예 6에 따른 방열 복합재의 열 전도도를 도시한 그래프이다.

[0095] 도 8을 참조하면, 충전재의 중량비에 따른 열 전도도가 개시된다. 또한, 충전재 내에서 분쇄 팽창 흑연을 대체하여 분쇄 공정 이전의 팽창 흑연으로 충전재를 제작한 경우에 대해서도 동시에 비교된다.

[0096] 방열 복합재 내에서 충전재의 중량비가 증가할수록 열 전도도는 증가한다. 즉, 방열 복합재 내에서 본 발명의 방열 소재의 중량비가 증가하면 열 전도도가 증가되어 방열용 전자소재로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0097] 특히, 충전재에서 탄소체로 팽창 흑연을 사용할 경우, 충전재의 함량이 높을수록 매우 높은 열 전도도를 보인다. 이는 비정질 탄소층이 상대적으로 매우 큰 장축 직경을 가지는 팽창 흑연의 표면을 충분히 코팅하지 못하는데 기인한다. 방열 소재의 팽창 흑연이 노출되면, 인접한 방열 소재의 팽창 흑연과 직접 연결되거나, 비정질 탄소층이 커버하지 못하는 이유로 인해 열 전도도의 급격한 증가현상이 발생된다.

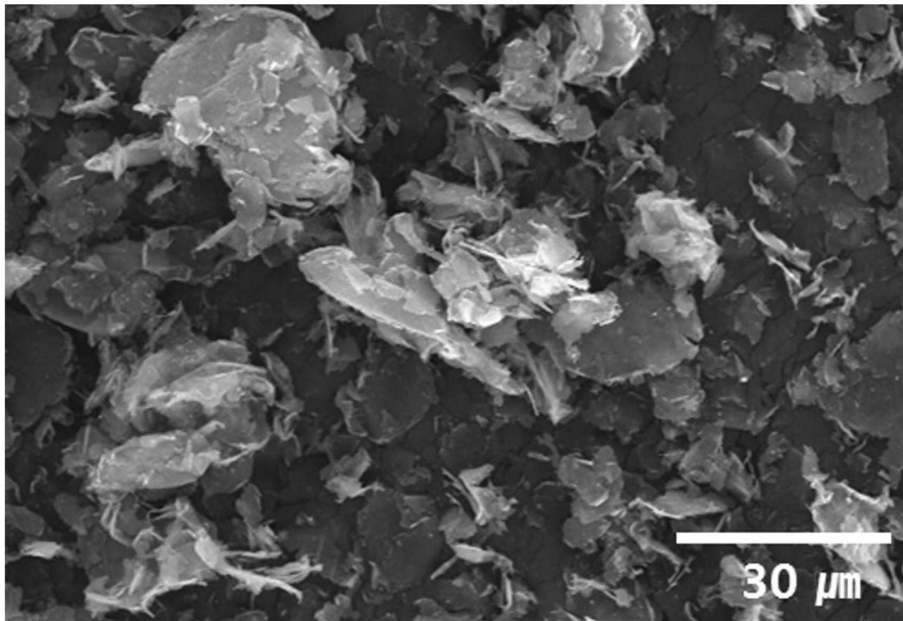
[0098] 도 9는 제조예 6에 따른 방열 복합재의 체적 저항을 도시한 그래프이다.

[0099] 각각의 방열 복합재는 상기 도 8에서 설명된 바와 동일하다. 또한, 상기 도 9에서 x축은 탄소체로 분쇄 팽창 흑연을 이용한 흑연 나노플레이트가 사용된 경우, 방열 복합재를 기준으로 충전재의 중량비를 나타낸다. 또한, y축은 방열 복합재의 체적 저항률을 나타낸다.

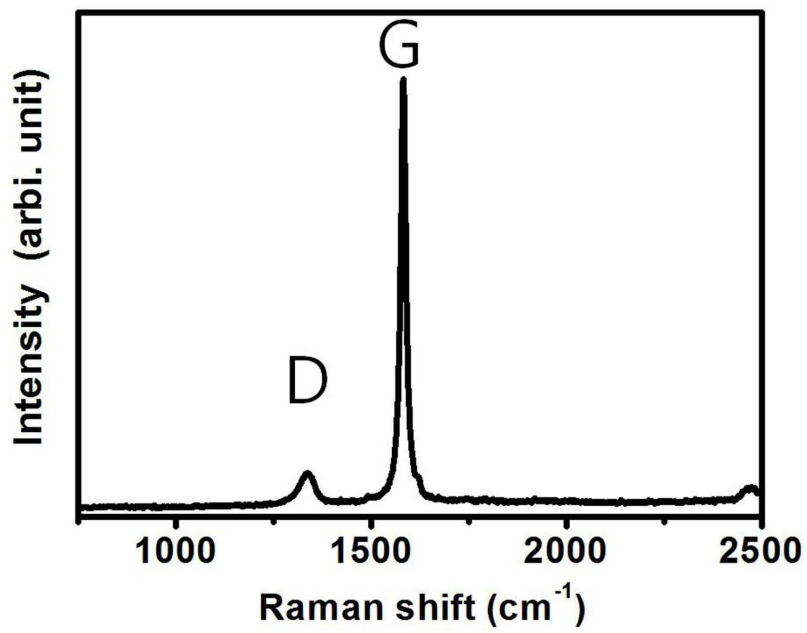
- [0100] 도 9에서 탄소체로 팽창 흑연이 사용될 경우, 충전재인 방열 소재의 중량비가 증가할수록 급격하게 체적 저항이 감소한다. 즉, 약 8 wt% 이상에서 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 체적 저항을 나타낸다. 반면 탄소체로 분쇄 팽창 흑연의 흑연 나노플레이트가 사용된 경우, 충전재인 방열 소재의 중량비가 증가하더라도 체적 저항은 완만하게 감소한다. 충전재가 18 wt%에서도 체적 저항률은 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상을 유지한다.
- [0101] 상기 도 8과 도 9를 참고하면, 방열 복합체는 $0.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상의 열 전도도와 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 체적 저항률을 가질 필요가 있다. 따라서, 분쇄 팽창 흑연이 흑연 나노플레이트를 탄소체로 사용하는 방열 복합체에서 충전재인 방열 소재의 중량비는 10 wt% 내지 18 wt%임이 바람직하다.
- [0103] <제조예 7> : 세라믹 입자의 종류에 따른 방열 복합체의 제작과 물성의 평가
- [0104] 본 제조예에서는 다양한 세라믹 입자들을 방열 소재에 사용한다. 방열 소재의 제작은 제조예 1에 따른다. 따라서, 탄소체로는 분쇄 팽창 흑연을 이용한 흑연 나노플레이트가 이용된다. 또한, 기능성 고분자로는 PMF가 이용되며, 탄화 온도는 400°C 이다. 또한, 제조된 방열 소재를 기준으로 세라믹 입자의 중량비는 9 wt%이다.
- [0105] 다양한 종류의 세라믹 입자 사이즈는 100nm 내지 5 μm 의 분포를 가진다. 도입되는 세라믹 입자는 AlN, BN, SiO₂, SiC 및 Al₂O₃이다.
- [0106] 도 10은 제조예 7에 따라 다양한 세라믹 입자들을 도입한 경우의 방열 복합체의 열 전도도와 체적 저항률을 도시한 그래프이다.
- [0107] 도 10을 참조하면, AlN, BN, SiO₂, SiC 및 Al₂O₃ 세라믹 입자들 각각을 사용하여 제조된 방열 복합체의 열 전도도 및 체적 저항률이 개시된다. 특히, 기 설명된 바대로 세라믹 입자들은 제조예 1에 따라 제조되며, 방열 소재를 기준으로 각각 9 wt%의 중량비를 가진다. 또한, 제조된 5 종의 방열 소재는 상기 제조예 4에 따라 방열 복합체로 제조되며, 방열 복합체를 기준으로 15 wt%의 중량비로 형성된다.
- [0108] 도 10에서 SiC를 세라믹 입자로 사용한 방열 복합체는 $0.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상의 열 전도도를 나타내나, $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 미만의 낮은 체적 저항률을 나타낸다. 이는 낮은 체적 저항률로 인해 방열용 전자소재로 사용될 수 없음을 나타낸다. 또한, Al₂O₃를 세라믹 입자로 사용한 방열 복합체는 $0.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상의 높은 열 전도도를 나타내나, $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 미만의 낮은 체적 저항률을 나타낸다.
- [0109] 반면, AlN, BN 또는 SiO₂를 세라믹 입자로 사용한 방열 복합체는 $0.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상의 높은 열 전도도와 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 높은 체적 저항률을 나타낸다. 따라서, 방열 복합체를 제작하기 위한 세라믹 입자들은 AlN, BN 또는 SiO₂이 적합함을 알 수 있다.
- [0111] 상술한 바와 같이 본 발명에서는 질소 원자가 포함된 기능성 고분자를 불완전 탄화하여 비정질 탄소층을 형성한다. 비정질 탄소층은 탄소체의 외곽을 코팅한다. 이를 통해 탄소체의 높은 전기 전도도를 낮출 수 있다. 또한, 탄소체의 층상 구조 내부 또는 탄소체의 표면, 및 비정질 탄소층의 내부 및 표면 상에는 세라믹 입자들이 분포된다. 세라믹 입자들을 통해 열 전도도를 더 증가시킬 수 있다. 이를 통해 제작된 방열 소재는 높은 열 전도도 및 전기 절연성을 나타낸다. 또한, 방열 복합체로 제작될 경우, 분산성 증가로 인한 높은 가공성을 가지며, 뛰어난 방열 성능을 나타낼 수 있다.
- [0112] 또한, 혼합 및 질소 분위기에서의 탄화 공정은 제조 공정이 매우 간단하여 방열 소재의 제작 단가를 절감할 수 있다.
- [0113] 또한, 탄소체 상에 코팅된 비정질 탄소층의 벌크 또는 표면 상에는 세라믹 입자가 제공된다. 세라믹 입자는 산화물 또는 질화물의 조성을 가진다. 도전성을 가지는 탄소체에 비해 세라믹 입자는 비교적 높은 분산도를 가진다. 따라서, 방열 소재를 필러로 이용하여 방열 필름 또는 방열 시트 등을 제작할 경우, 높은 가공성을 확보할 수 있다. 방열 시트의 제작 과정에서 방열 소재는 용매 내에 고르게 분산될 필요가 있으며, 방열 소재들과의 응집현상은 회피되어야 한다. 본 발명에서는 세라믹 입자가 비정질 탄소층 상에 도입되므로 방열 소재들 사이의 응집현상은 최소화된다.

부호의 설명

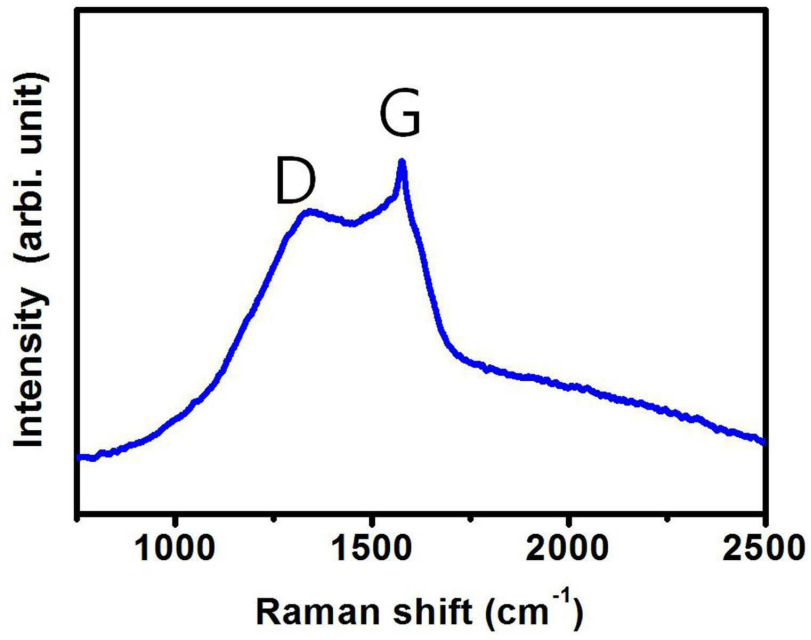
도면3



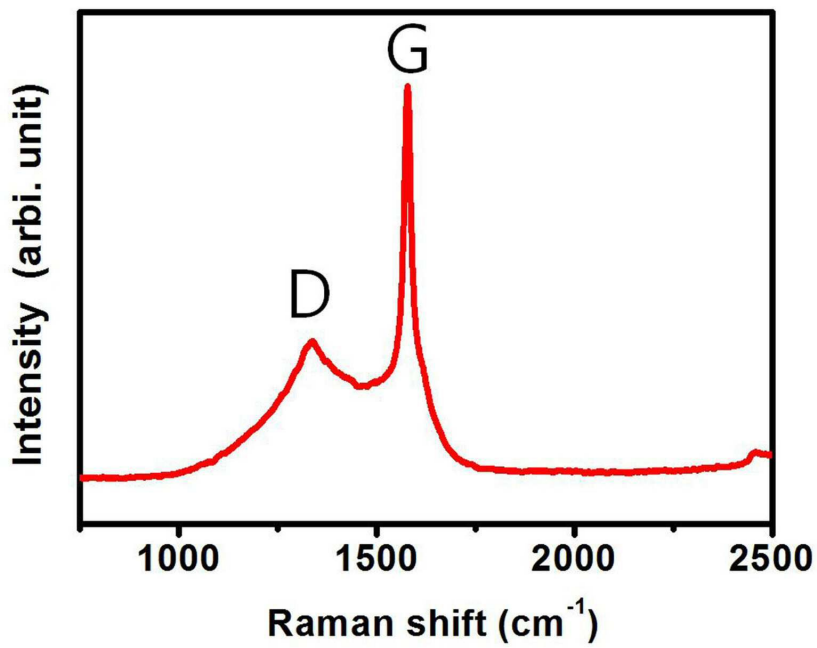
도면4



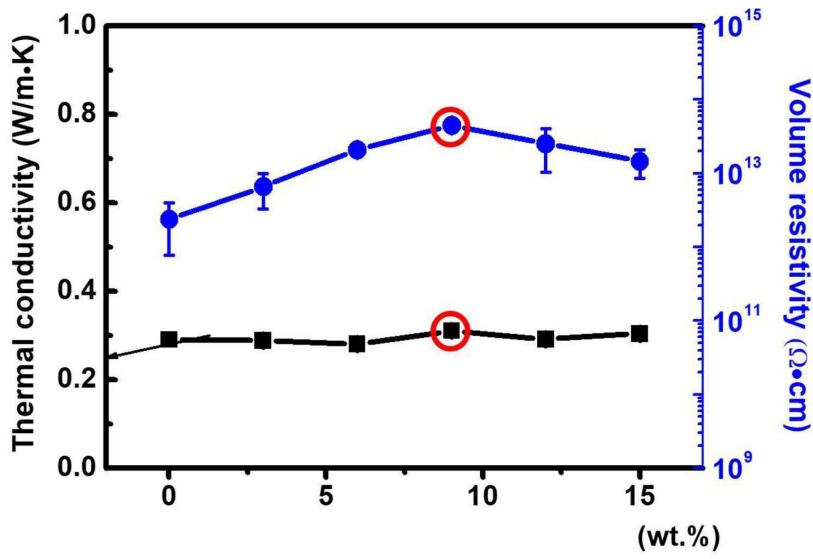
도면5



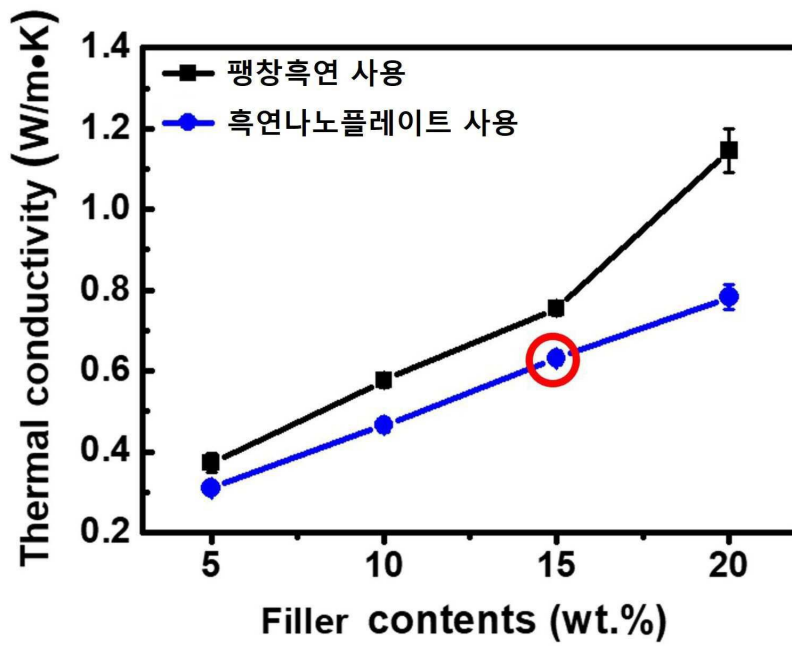
도면6



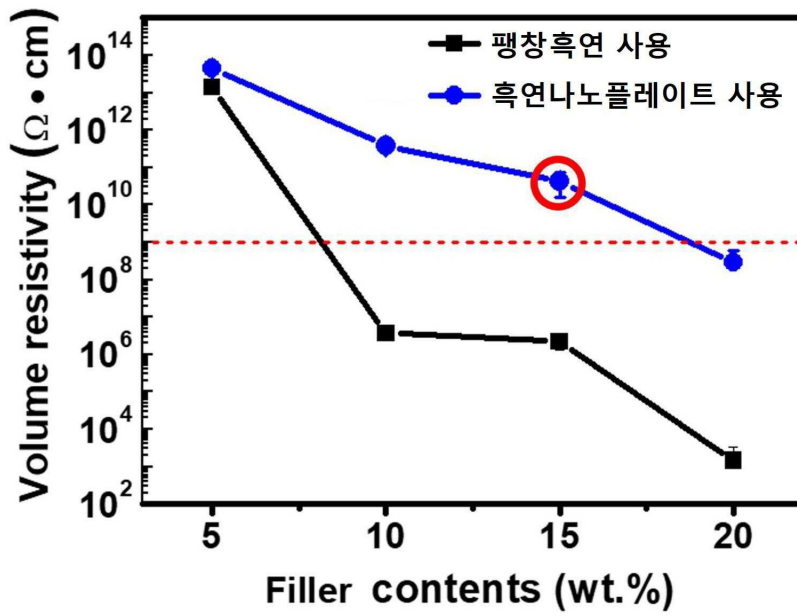
도면7



도면8



도면9



도면10

